

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-321277

(43)Date of publication of application : 05.11.2002

(51)Int.Cl.

B29C 55/02  
C08J 5/18  
// B29K 67:00  
C08L 67:00

(21)Application number : 2001-129874

(71)Applicant : MITSUBISHI POLYESTER FILM  
COPP

(22)Date of filing : 26.04.2001

(72)Inventor : CHIISAKO MASASHI

## (54) HIGHLY DUCTILE POLYESTER FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a highly ductile polyester film capable of being suitably adapted to a use for requiring flexibility and moldability, for example, a use as the substitution of a vinyl chloride sheet other than a use for molding transfer, a molded container, the lamination of a metal or the like.

**SOLUTION:** The highly ductile polyester film is a film not showing thermal adhesiveness at 150° C and a degree of crystallization is not less than 30%, the thickness irregularity in the longitudinal direction of the film is not more than 5%, and the plastic deformation resistance in the maximum refractive index direction of the film is not more than 0.50 MPa/%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-321277

(P2002-321277A)

(43) 公開日 平成14年11月5日 (2002.11.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
C 0 8 L 67:00		C 0 8 L 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-129874(P2001-129874)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(71) 出願人 000108856

三菱化学ポリエステルフィルム株式会社  
東京都港区芝四丁目2番3号

(72) 発明者 豊 雅司

滋賀県坂田郡山東町井之口347番地 三菱  
化学ポリエステルフィルム株式会社中央研  
究所内

(74) 代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高延性ポリエステルフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 柔軟性および成形性が要求される用途、例えば、成形転写用、成形容器用、金属貼り合わせ用などの他、塩化ビニルシートの代替用途に好適に使用することの出来る高延性ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 150℃において非熱接着性のフィルムであって、結晶化度が30%以上、フィルム縦方向の厚さ歪が5%以下、最大屈折率方向の塑性変形抵抗が0.50MPa/%以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 150℃において非熱接着性のフィルムであって、結晶化度が30%以上、フィルム縦方向の厚さ斑が5%以下、最大屈折率方向の塑性変形抵抗が0.50MPa/％以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高延性ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、成形性が要求される用途、例えば、成形転写用、成形容器用、金属貼り合わせ用などの他、各種の塩化ビニルシート代替用途において好適に使用される高延性ポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステルフィルム、とりわけポリエチレンテフトラートフィルムは、その強度、耐熱性、耐薬品性などに優れ、比較的廉価な価格とあいまって包装材料などの工業用途に幅広く使用されている。これら用途において、ポリエステルフィルムに求められる特性の一つとして成形性がある。成形性良好なポリエステルフィルムの例として未延伸ポリエチレンテフトラートフィルムが挙げられるが、未延伸ポリエチレンテフトラートの場合は、200μm以下の厚さであることが容易ではなく、また、200μm超の範囲であっても湿潤な環境で100℃程度となると表面の艶が変化する場合があります、甚だしい場合は白斑を生じる。

【0003】一方、最も広く使用されるポリエステルフィルムである二軸配向ポリエチレンテフトラートフィルムは、湿熱環境でも白化を生じ難く、強度、弾性率、寸法安定性には優れるものの、その反面、高過ぎる剛性により、一定レベル以上の大変形が必要な用途には必ずしも十分な適性を有しておらず、成形性の改良が求められている。

【0004】そこで、延伸比を低減したり、イソフタル酸などの他成分を共重合したものを二軸配向させる等々の方法で、成形性を付与し大変形を可能ならしめる試みが行われている。

【0005】しかしながら、延伸比の低減は、厚さや配向の均一さを損ねるばかりでなく、生産性も低下させ、工業的大量生産には必ずしも最適ではない。また、他成分を共重合し結晶性を低減する方法は、成形性が向上する反面、熱粘着性も高まってしまうため、製膜工程やフィルムの加工工程において金属治具に対して滑り性が悪化したり、甚だしい場合は融着してしまう等のトラブルを生じる場合があると同時に、融点降下によって耐熱性が低下する等の問題がある。このため実質的にホモポリエステルから成り、二軸配向が付与されたフィルムであって、同時に成形性も具備したフィルムが求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実状に鑑みなされたものであって、その目的は、成形性が要求される用途に好適に使用することの出来るポリエステルフィルムを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、ポリエステルフィルムの物性を工夫して特定の変形挙動を示すフィルムにするならば、生産性を損ねることなく、高い成形性が得られるとの知見を得、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、150℃において非熱接着性のフィルムであって、結晶化度が30%以上、フィルム縦方向の厚さ斑が5%以下、最大屈折率方向の塑性変形抵抗が0.50MPa/％以下であることを特徴とするポリエステルフィルムに存する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、発明を詳細に説明する。本発明にいうポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とが重縮合されたポリマーである。ジカルボン酸の例としては、テフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、グリコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメチロール等が挙げられる。

【0010】本発明のポリエステルフィルム（以下、単にフィルムという）は150℃において非熱接着性である。150℃において熱接着性を有している、フィルムを各種成形加工するに際し、金属製の成形加工設備に対する高温での滑り性が不十分となり、甚だしい場合は融着を生じる恐れがある。

【0011】本発明のフィルムは、結晶化度が30%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上である。結晶化度が30%に満たない場合は、湿熱環境で容易に白化してしまう。結晶化度の上限は通常100%である。なお、フィルムの用途においては、結晶格子定数から求められる完全結晶密度、非晶質の実測密度、試料の実測密度とから結晶化度を算出する所謂密度法による結晶化度の算出が一般的であるが、斯かる方法では分子配向によって稠密化した非晶相の影響も受けるため、湿熱環境下における白化特性の指標としては必ずしも適当ではない。そこで、本発明ではX線回折によって算出される結晶比を指標として使用する。

【0012】本発明のフィルムは、縦方向の厚さ斑が5%以下である。斯かる厚さ斑が5%を超えると成形加工

が不均一となる。縦方向の厚さ斑の下限は通常0.5%である。

【0013】本発明のフィルムは、引張試験における降伏後の塑性変形抵抗が0.50MPa/%以下、好ましくは0.30MPa/%以下、更に好ましくは0.20MPa/%以下である。塑性変形抵抗が0.50を超える成形性が不十分となる。上記の塑性変形抵抗の下限は通常0MPa/%である。

【0014】他の要件を満たしつつ塑性変形抵抗を低減する方法の例としては、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの様に、異なる融点を有し且つ非晶相では相溶しつつも個別に結晶化し得るポリエチレン同士を混合し、常法に従って2軸延伸を施した後、一方のポリエチレンの融点以上で且つ他方の融点未満の温度で熱固定を施す方法などが挙げられる。

【0015】本発明のフィルムは、必要に応じ、印刷インキ易接着、金属板易接着、金属蒸着易接着、帯電防止、滑り性付与、傷つき防止などの観点から、一般的な2軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムに準じ、適宜フラー等を含有させたり、各種コーティングを施してもよい。

【0016】また、多素材にラミネートして使用される用途においては、本発明のフィルムの一方向の表面に接着層を設けて複合フィルムとしてもよい。接着層としては、接着剤のコーティング層や共押出法などによって形成された接着性表面層であってよい。この場合、本発明のフィルムの要件の1つである150℃における非熱接着性は、接着層とは反対側の面が満足していればよい。

【0017】本発明のフィルムは例えば次の様にして製造することが出来る。まず、ポリエチレンテレフタレートペレットとポリブチレンテレフタレートペレットとを等重量十分に混合し、ペント式二軸押出機にて脱気・脱水しながら溶融する。得られた溶融物をTダイよりシート状に押し出し、冷却ドラム上で直ちに30℃未満にまで急冷し、実質的に非晶質シートとする。次いで、得られた非晶質シートを55℃で長手方向に3.3倍、横方向に4.0倍の延伸を施し、引き続きフィルム幅固定のまま245℃で3秒間の熱固定を施し、厚さ100μmの二軸延伸フィルムを得る。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、「部」とあるのは重量部の意味である。評価方法は次の通りである。

【0019】(1)結晶化度(%)：理学電機(株)製X線回折装置「RINT2000」にて測定した。すなわち、フィルム面に平行に配列している結晶格子面の回折を反射法2θ/θ走査で測定を行った。なお、X線は

CuのKα線を使用し、出力は40kV、30mAとした。得られた回折プロファイルに対し、 $2\theta \approx 21^\circ$ に出現する非晶ハローとそれ以外の回折ピークそれぞれをピーク分離した上で各々のピーク面積を求め、前者をA、後者の総和をCとし、下式に従って結晶化度を求めた。なお、ピーク分離に際しては、ピークをガウス関数およびコーレンツ関数の線形和であると仮定した。

【0020】

【数1】結晶化度 $C = C / (C + A) \times 100$

【0021】(2)非熱接着性：幅15mmの矩形試料フィルムを2枚重ね、テスター産業製「ヒートシールテスター」を使用し、150℃、3MPa、10秒間の条件にてシール部が矩形試料幅方向に平行となる様にヒートシールを行った。非加熱部の一方を固定し、他方の端部に100gの銅線を取り付け、鉛直に垂らした際、シール部の剥離状況より以下の2分類を行った。

【0022】

【表1】

○：非熱接着性（シール部で剥離を生じた）  
×：熱接着性（シール部で剥離を生じなかった）  
【0023】(3)厚さ斑(%)：空気電気社製のフィルム厚さ測定器を使用し、試料フィルムの縦方向に沿っての厚さを測定し、下式より厚さ斑を算出した。

【0024】

【数2】厚さ斑 $= \text{フィルム最大厚さ} - \text{フィルム最小厚さ} / \text{フィルム平均厚さ} \times 100$

【0025】(4)塑性変形抵抗(MPa/%):2枚の偏光板を偏光面が互いに直行する様に並べ、その間に試料フィルムを挟む。そして、偏光板の位置を固定したままフィルムを適宜回転させ、完全に消光となる2方向を特定する。特定した方向の屈折率をアッペル屈折計で測定し、大きい値を取った方向を最大屈折率方向とする。

【0026】最大屈折率方向に長さ100mm以上、幅15mmに矩形試料フィルムを切り出し、標点間50mm、引張速度200mm/分で(株)島津製作所製「島津オートグラフAG-I」にて引張試験を行った。得られた応力-歪曲線より、降伏後の最大応力(σ<sub>b</sub>)、降伏から最大応力に達するまでの間の最小応力(σ<sub>y</sub>)、σ<sub>b</sub>時の歪(ε<sub>b</sub>)、σ<sub>y</sub>時の歪(ε<sub>y</sub>)の各値を求め、下式に従って塑性変形抵抗を求めた。明確な降伏が観測されないケースでは、0.2%歪力をσ<sub>y</sub>に当てた。応力の単位はMPa、歪の単位は%とした。

【0027】

【数3】

塑性変形抵抗 $= (\sigma_b - \sigma_y) / (\epsilon_b - \epsilon_y)$   
【0028】(5)成形性：エポキシ系接着剤を使用し、試料フィルムを厚さ0.25mmの鋼板に貼り合わせたラミネート板をデュポン衝撃試験に供した。すなわち、先端R3/16インチ、落錘500g、落下距離30cmの条件でデンツを形成した。得られたデンツの凸

部側のエナメル値を測定し、以下の2分類を行った。

【0029】

【表2】

○：成形性良好（0.5mA以下）

×：成形性不良（0.5mA超）

【0030】（6）耐熱性：試料フィルムに121℃2気圧の条件下でオートクレーブ処理を30分間施した。処理後のフィルムを水洗後に風乾し、目視観察にて以下の3段階に分類した。

【0031】

【表3】

○：白斑が全く見られない。

△：白斑が若干見られるが目立たない。

×：白斑が見られ外観を著しく損ねている。

【0032】実施例および比較例で使用したポリエステルは以下の方法により製造した。

【0033】（1）ポリエステルA：テフタル酸ジメチル100部、ニチングリコール60部および酢酸カルシウム-水塩0.1部を反応器に採りエステル交換を行った。すなわち、反応開始温度を170℃とし、メタノールの留出と共に徐々に反応温度を上昇させ、4時間後に230℃まで昇温し、実質的にエステル交換反応を終了させた。次いで、平均粒径1.5μmの無定形シリカを含有するエチレングリコールスラリーとリン酸0.04部を添加した後、三酸化アンチモン0.04部を添加し、重合反応を行った。すなわち、温度を徐々に高めると共に圧力を徐々に減じ、2時間後に温度を280℃、圧力を0.3mmHgとし、更に、反応を継続し固有粘度が0.70dl/gとなった時点で反応を停止し、シリカ0.1部を含有するポリエステルAを得た。

【0034】（2）ポリエステルB：テフタル酸ジメチル100部に代えて、テフタル酸ジメチル85部、イソフタル酸ジメチル15部とした他は、ポリエステルAの場合と同様にポリエステルBを得た。固有粘度は0.70dl/gであった。

【0035】（3）ポリエステルC：三菱エンジニアリングプラスチック（株）製「ノバデュラン5010」をポリエステルCとした。

【0036】実施例1

ポリエステルA50部とポリエステルC50部とを室温で十分に攪拌・混合したものをベント式2軸押出機にて280℃で溶融し、Tダイより押し出した後に冷却ドラム上で直ちに30℃未満の温度に急冷することで実質的に非晶質のフィルムを得た。得られた非晶質フィルムをロール延伸機にて55℃で縦方向に3.3倍、テンター延伸機にて80℃で横方向に4.0倍延伸し、引き続きテンター延伸機内で240℃1秒間の熱固定を施し、更

に、160℃で5%の幅弛緩を施し、室温まで冷却した後に巻き取り、厚さ50μmのフィルムを得た。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0037】実施例2

ポリエステルA50部とポリエステルC50部とを混合した混合ポリエステルIとポリエステルBとをそれぞれ別のベント式2軸押出機にて280℃で溶融し、ポリエステルBに対する混合ポリエステルIの吐出量比を5としてTダイより共押出し、冷却ドラム上で直ちに30℃

10 未満の温度に急冷することで実質的に非晶質のフィルムを得た。得られた非晶質フィルムをロール延伸機にて55℃で縦方向に3.3倍、テンター延伸機にて80℃で横方向に4.0倍延伸し、引き続きテンター延伸機内で240℃1秒間の熱固定を施し、更に、160℃で5%の幅弛緩を施し、室温まで冷却した後に巻き取り、厚さ12μmのフィルムを得た。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0038】比較例1

ポリエステルAをベント式2軸押出機にて280℃で溶融し、Tダイより押し出した後に冷却ドラム上で直ちに30℃未満の温度に急冷することで実質的に非晶質のフィルムを得た。得られたフィルムの厚さは200μmであった。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0039】比較例2

ポリエステルAをベント式2軸押出機にて280℃で溶融し、Tダイより押し出した後に冷却ドラム上で直ちに30℃未満の温度に急冷することで実質的に非晶質のフィルムを得た。得られた非晶質フィルムをロール延伸機にて80℃で縦方向に3.3倍、テンター延伸機にて100℃で横方向に4.0倍延伸し、引き続きテンター延伸機内で240℃1秒間の熱固定を施し、更に、160℃で5%の幅弛緩を施し、室温まで冷却した後に巻き取り、厚さ50μmのフィルムを得た。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0040】比較例3

縦延伸後の熱固定温度を240℃に代えて180℃とした他は、実施例1と同様に厚さ50μmのフィルムを得た。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0041】比較例4

40 ポリエステルAに代えてポリエステルBを使用し、縦延伸倍率を2.8倍に代えて3.3倍、横延伸倍率を3.1倍に代えて4.0倍とした他は、比較例3と同様に厚さ50μmのフィルムを得た。フィルムの評価結果を表4に示す。

【0042】

【表4】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
結晶化度 (%)	91	90	0	97	89	10
非熱接着性	○	○	○	○	○	×
厚さ差 (%)	2.2	2.9	2.0	3.1	6.0	3.9
塑性変形抵抗 (MPa/%)	0.15	0.21	0.10	2.80	0.38	0.45
成形性	○	○	○	×	○	○
耐熱性	○	○	×	△	○	△

【0043】

\*の成形用途に好適であり、その工業的価値は著しく大きい。

【発明の効果】以上説明した本発明のポリエステルフィルムは、柔軟性および成形性に優れ、例えば成形転写等\*

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA43 AF11V AF14Y AG29  
 AH04 BB06 BB08 BC01 BC12  
 BC17  
 4F210 AA24 AG01 AH81 QC06 QG01  
 QG18